

SINTESIS DE COMPUESTOS DE NYLON 6/ARCILLA MEDIANTE EL PROCESO DE MOLDEO POR INYECCION REACTIVA

Víctor Manuel Isidro Pérez¹, Angélica S. López R.^{1*}, Pío Sifuentes Gallardo¹, Blanca M. Huerta M.², Silvia G. Solís Rosales².

^{1*} *División Académica de Ingeniería y Arquitectura, Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. Carr. Cunduacán-Jalpa de Méndez Km. 1 Col. La Esmeralda. Cunduacán, Tabasco, 86690, México.*
angiesilvestre925@yahoo.com

² *Centro de Investigación en Química Aplicada. Blvd. Enrique Reyna Hermosillo # 140. Saltillo, Coahuila, México.*

Resumen

En esta investigación se obtuvieron compuestos de nylon 6/arcilla utilizando el proceso RRIM. Para lo anterior, fue sintetizado nylon 6 utilizando caprolactama como monómero, caprolactamato de sodio como catalizador y montmorillonita como arcilla. Los materiales sintetizados fueron caracterizados mediante las técnicas de calorimetría diferencial de barrido (DSC) y análisis termogravimétrico (TGA) para el estudio de las propiedades térmicas, espectroscopía infrarroja (FTIR), para analizar los grupos característicos del nylon 6, microscopía óptica (MO), para observar la dispersión de las partículas de arcilla en el nylon 6, y finalmente, mediante la técnica de viscosimetría de soluciones (VS) se determinó la masa molecular de los materiales sintetizados.

Mediante la técnica FTIR se determinaron las bandas características del nylon 6, como son: la banda en 1650 cm^{-1} correspondiente al grupo carbonilo, la banda en 1550 cm^{-1} debida al estiramiento del grupo N-H y la banda en 3000 cm^{-1} debida al grupo amida del nylon 6. Con la adición de arcilla la temperatura de fusión no presentó ningún cambio significativo. Mediante la técnica de microscopía óptica se observó que las partículas de arcilla no se encuentran homogéneamente dispersas entre las cadenas de nylon 6, sugiriendo una gran interacción entre partículas que promueven su aglomeración.

Introducción

El nylon 6 es un polímero que pertenece al grupo de las poliamidas, que se caracterizan por contener en la cadena principal el grupo amida. Es un material cristalino con buenas propiedades mecánicas, sin embargo las propiedades de impacto no satisfacen los requerimientos para algunas aplicaciones.

En la polimerización de nylon 6 en ausencia de agua, la caprolactama puede ser polimerizada aniónicamente usando metales alcalinos como el sodio. La polimerización aniónica es rápida y pueden obtenerse polímeros con altas masas moleculares. La polimerización aniónica puede realizarse por la técnica de moldeo por inyección reactiva (RIM).

Los compuestos poliméricos se definen como la combinación de una matriz polimérica y partículas que pueden ser minerales inorgánicos. La incorporación de la carga mineral a la matriz polimérica mejora algunas propiedades como la rigidez, flamabilidad e impermeabilidad a los gases.

El proceso de moldeo por inyección reactiva (RIM) se puede describir como el proceso por el cual dos o más reactantes (monómeros u oligómeros) de baja viscosidad son rápida y cuantitativamente añadidos a través de un sistema mezclador a un molde donde reaccionan para dar lugar a la formación de un polímero sólido. Con esta tecnología, se han logrado ciclos de inyección de dos minutos o menos en la producción de partes grandes y gruesas. El Moldeo por Inyección Reactiva Reforzada (RRIM) es el proceso en el que se utiliza un

material reforzante que es mezclado con el monómero. Esta mezcla se inyecta a un molde, donde finalmente ocurre la polimerización.

Sección experimental

Se obtuvieron compuestos poliméricos de nylon 6/arcilla, utilizando caprolactama como monómero y caprolactamato de sodio como catalizador para la síntesis de nylon 6. Fue utilizada arcilla montmorilonita como carga cerámica. Se obtuvieron compuestos de nylon 6/arcilla modificando la cantidad de 0, 1, 2 y 5% masa de arcilla (NY6, NY6-1-A, NY6-2-A y NY6-5-A, respectivamente). El proceso de síntesis utilizado fue el proceso de moldeo por inyección reactiva, que consiste en adicionar la caprolactama y caprolactamato de sodio en uno de los contenedores de la máquina RIM. En el otro de los contenedores se adicionó arcilla y caprolactama para mantener una solución. Posteriormente se adicionaron las dos soluciones en la cabeza mezcladora de la máquina RIM, a una temperatura de 180 °C durante un tiempo de 30 minutos para la síntesis de nylon 6/arcilla. Para caracterizar los materiales obtenidos, fueron utilizadas las técnicas de calorimetría diferencial de barrido (DSC), análisis termogravimétrico (TGA), viscosidad de soluciones (SV) y microscopía óptica (OM).

Resultados y discusión

Mediante el análisis de DSC se determinó la temperatura de cristalización y la temperatura de fusión de los compuestos de Nylon 6/arcilla. En la Figura 1 se indica la temperatura de cristalización del nylon 6/arcilla con 0, 1, 2 y 5% masa de arcilla. Se observó que los compuestos de nylon 6/arcilla tuvieron una temperatura de cristalización menor a la del nylon 6. Este comportamiento sugiere que la presencia de arcilla entre las cadenas poliméricas impidió la cristalización del nylon 6, ocasionando la cristalización a una temperatura menor a la de 181.4 °C, temperatura de cristalización de este polímero. En la Figura 1 se puede observar que en las muestras con 1 y 2% de arcilla hubo un cambio mucho mayor en la temperatura de cristalización del nylon 6, comparado con la muestra de 5% de arcilla en el que el valor fue muy similar al nylon 6. Esto nos indicó que a bajo contenido de arcilla (1 y 2% de arcilla) el mineral se encuentra disperso entre las cadenas de nylon 6 ocasionando una disminución en la formación de cristales, obstaculizando el ordenamiento de las moléculas poliméricas. En el caso de la muestra donde se incrementa la arcilla hasta 5% también se incrementan como consecuencia las interacciones partícula-partícula, lo que ocasiona una atracción mayor para formar aglomerados.

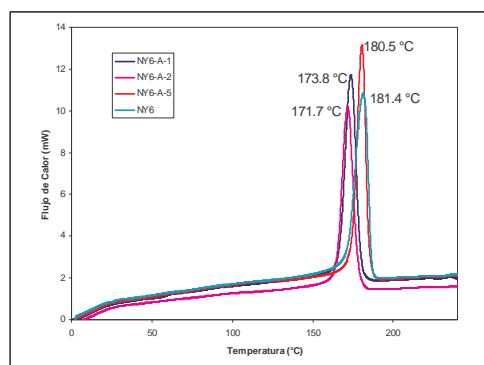


Figura 1. Temperatura de cristalización NY6/Arcilla.

Los aglomerados considerados como elementos de mayor volumen dejan espacios más grandes que son ocupados por una mayor cantidad de nylon 6 en el cual se favorece la interacción polímero-polímero para formar mayor número de cristales, estos aglomerados se incrementan en cuanto mas se incrementa la cantidad de arcilla como se observa en las micrografías de la Figura 2, determinadas mediante la técnica de microscopía óptica (OM). No obstante, en el nylon 6 con 5 % de arcilla se requirió de un flujo de calor mayor que en el NY6 y en el NY6-1-A y NY6-2-A.

Otro dato obtenido mediante el análisis de calorimetría diferencial de barrido DSC es la temperatura de fusión. En la Tabla I se muestran los resultados obtenidos por el análisis de DSC para nylon 6 con 0, 1, 2 y 5 % de masa de arcilla. Al comparar la temperatura de fusión del NY6 y la temperatura de fusión del nylon 6 con 1 y 2 % de arcilla, observamos que no existe un cambio significativo en la temperatura de fusión de estos materiales. Lo anterior indica que la presencia de arcilla en el polímero no afectó la reacción de polimerización. En esta misma Tabla se observó que las masas moleculares obtenidas mediante el análisis de viscosidad de soluciones, disminuyeron con respecto al contenido de arcilla. Se observó que la muestra NY6-1-A presentó un incremento en la masa molecular con respecto al nylon 6. Este comportamiento puede ser debido a su alto contenido de cristales, que está relacionado con el calor de fusión (ΔH_m), y esto permite que la arcilla se encuentre más dispersa entre las cadenas de nylon 6, como se observó con el análisis de microscopía óptica (Figura 2).

Tabla I. Datos obtenidos en el análisis de DSC para el nylon 6 y los compuestos

Muestra	Arcilla (% masa)	T_{cm} (°C)	ΔH_{cm} (J/g)	T_m (°C)	ΔH_m (J/g)	Masa molecular (g/mol)
NY6	0	181.39	73.72	215.57	54.06	35,044
NY6-1-A	1	173.78	76.58	213.68	62.92	42,120
NY6-2-A	2	171.72	67.10	213.48	53.48	26,548
NY6-5-A	5	180.51	70.66	218.03	55.77	18,223

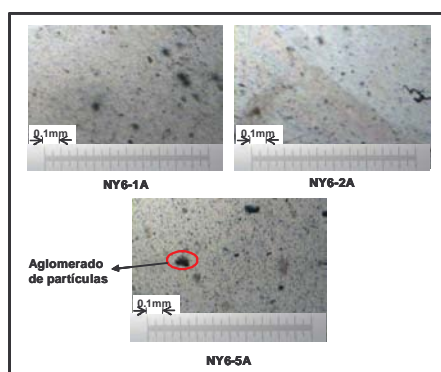


Figura 2. Micrografías de las muestras de nylon 6 y nylon 6/arcilla.

Mediante el análisis termogravimétrico fue determinada la temperatura de degradación de los compuestos de nylon 6/arcilla, como se muestra en los termogramas de la Figura 3. Se

observó que las muestras de nylon 6 y nylon 6/arcilla presentaron dos picos máximos en la curva. Los datos de temperatura de estos picos máximos se resumen en la Tabla II. De acuerdo a estos resultados, se observó que conforme se incrementó el contenido de arcilla, la intensidad de los dos picos también se incrementó. Esto sugiere que la presencia de arcilla, impide el crecimiento de las cadenas poliméricas, ocasionando la formación de cadenas de nylon 6 de diferente tamaño.

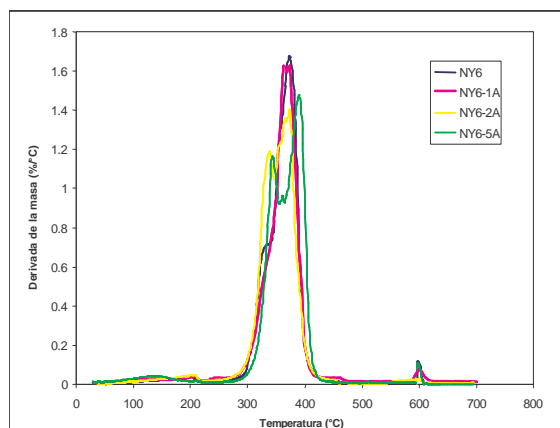


Figura 3. Termograma obtenido en el análisis de termogravimetría para las muestras de nylon 6/Arcilla.

Tabla II. Resultados del análisis termogravimétrico de las muestras de nylon 6 y nylon 6/arcilla.

Muestra	Td ₁ (°C)	Td ₂ (°C)
NY6	333.8*	349.0
NY6-1A	362.7	377.2
NY6-2A	340.0	374.0
NY6-5A	345.0	392.0

En el caso de las muestras de nylon 6/arcilla, la masa molecular obtenida mediante el análisis de viscosidad de soluciones, disminuyó con respecto al contenido de arcilla. En la Tabla III se muestran los datos de viscosidad intrínseca y masa molecular para los compuestos de nylon 6/arcilla. Se encuentra reportado que la viscosidad intrínseca es una medida de la contribución de las moléculas individuales a la viscosidad de la solución. El valor de la viscosidad intrínseca no proporciona valores de masa molecular absolutos, sino más bien es una medida relativa de la masa molecular del polímero. De acuerdo a lo anterior, si el valor de la viscosidad intrínseca disminuye, esto indica que la masa molecular va disminuyendo, de acuerdo con la ecuación de Mark-Houwink-Sakurada.

Tabla III. Resultados de viscosidad intrínseca y masa molecular de las muestras de NY6, NY6-1-A, NY6-2-A y NY6- 5-A.

Muestra	Viscosidad intrínseca (dL/g)	Masa molecular (g/mol)
Ny6	1.2091	35,044
Ny6-1-A	1.4002	42,120
Ny6-2-A	0.9590	26,548
Ny6-5-A	0.7044	18,223

Conclusiones

Durante la síntesis de compuestos, por el proceso RIM fue adicionada la arcilla denominada montmorilonita, obteniéndose un nuevo material compuesto con propiedades térmicas y morfológicas en la muestra NY6-1-A en la que se formó una estructura que corresponde a un compuesto.

Con la técnica de microscopía óptica se determinó que conforme se incrementó la cantidad de arcilla, causó una mayor aglomeración de partículas de arcilla entre las cadenas de nylon 6. Esto ocasionó una disminución en el crecimiento de las cadenas de nylon 6, como se observó en el análisis de viscosidad de soluciones en el que disminuyó la masa molecular del polímero con la adición de arcilla.

Agradecimientos

Al Centro de Investigación de Química Aplicada por las facilidades prestadas para la realización de los estudios de calorimetría diferencial de barrido (DSC) y análisis termogravimétrico (TGA).

Referencias

1. P.M. Ajayan; L.S. Schadler; P.V. Braun *Nanocomposite Science and Technology*, Ed. Wiley-VCH, 2004.
2. L. Liu; Z. Qi *J. of Appl. Polym. Sc.*, 71, 1133, 1999.
3. P.B. Messersmith; E.P. Giannelis *J. of Polym. Sci. Part B*, 33, 1995.
4. Y. Kojima; A. Usuki *J. of Polym. Sci. Part B*, 32, 1994.
5. A. Ch. Harper; E.M. Petrie *Plastics Material and Processes: A Concise Encyclopedia*, Ed. John Wiley Interscience, 2003.